

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-236386
(43)Date of publication of application : 13.09.1996

(51)Int.CI. H01G 4/12

(21)Application number : 07-039794 (71)Applicant : KYOCERA CORP
(22)Date of filing : 28.02.1995 (72)Inventor : KOSAKA SHOJI
KIMURA TETSUYA

(30)Priority

Priority number : 06322550 Priority date : 26.12.1994 Priority country : JP

(54) LAMINATED CERAMIC CAPACITOR AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance a laminated ceramic capacitor in mechanical strength by a method wherein a residual compressive stress acting on a ceramic crystal and calculated through an X-ray residual stress measurement method is specified.

CONSTITUTION: Dielectric layers and inner electrodes of Pd or Pd-Ag are alternately laminated into a laminate of integral structure, and the laminate is burned in an oxidizing atmosphere. The burned laminate is worked into a burned body of prescribed shape, and the burned body of prescribed shape is thermally treated at a temperature above 600° C but below a sintering temperature in an oxidizing atmosphere. After a thermal treatment, a terminal electrode is provided on each of the ends of the burned body for the formation of a laminated ceramic capacitor. At this point, a residual compressive stress acting on a ceramic crystal and calculated by an X-ray residual compressive measurement method is set below 50MPa. By this setup, a laminated ceramic capacitor excellent in flexural strength can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.09.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-236386

(43)公開日 平成8年(1996)9月13日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 G 4/12

識別記号
3 4 3

府内整理番号

F I
H 01 G 4/12

技術表示箇所
3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願平7-39794

(22)出願日 平成7年(1995)2月28日

(31)優先権主張番号 特願平6-322550

(32)優先日 平6(1994)12月26日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地
の22

(72)発明者 高坂 祥二

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

(72)発明者 木村 哲也

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株
式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 積層セラミックコンデンサおよびその製造方法

(57)【要約】

【構成】 P d または P d - A g からなる内部電極層を有する積層セラミックコンデンサであって、X線残留応力測定により算出されるセラミック結晶に作用している圧縮残留応力が 50 MPa 以下である積層セラミックコンデンサであり、このようなコンデンサの製造方法は、複数の誘電体層と、P d または P d - A g からなる複数の内部電極層とを交互に積層して一体化した成形体を酸化性雰囲気で焼成する工程と、該焼成物を所定形状に加工する工程と、加工後の焼成物を 600 °C 以上、焼成温度より低い酸化性雰囲気で熱処理する工程と、熱処理後の焼成物の両端部に端子電極を形成する工程とを具備する方法である。

【効果】 積層セラミックコンデンサの抗折強度を高めることができ、これにより過酷な温度条件下での使用に対して優れた信頼性を付与できる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】誘電体セラミック層と、PdまたはPd-Agからなる内部電極層とを交互に積層してなり、両端部に端子電極を有する積層セラミックコンデンサであって、X線残留応力測定により算出されるセラミック結晶に作用している圧縮残留応力が50MPa以下であることを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】複数の誘電体層と、PdまたはPd-Agからなる複数の内部電極層とを交互に積層して一体化した成形体を酸化性雰囲気で焼成する工程と、該焼成物を所定形状に加工する工程と、加工後の焼成物を600°C以上、焼成温度より低い酸化性雰囲気で熱処理する工程と、熱処理後の焼成物の両端部に端子電極を形成する工程とを具備することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層セラミックコンデンサおよびその製造方法に関し、特に過酷な条件で使用される車載用コンデンサとして、機械的強度に優れた高信頼性の積層セラミックコンデンサおよびその製造方法の改良に関するものである。

【0002】

【従来技術】近年、電子部品としてチップ型積層セラミックコンデンサが大量に使用されるようになっている。かかる積層セラミックコンデンサは、チタン酸バリウムやチタン酸ネオジウム等からなる誘電体層とパラジウム-銀やニッケル等からなる内部電極層とを交互に積層し、場合によってはこの積層物の上下に誘電体層と同質の保護層を接着して積層一体化した後、これを所定の温度で焼成し緻密化してコンデンサ磁器を作製し、その後に磁器の両端部に端子電極を焼き付けて形成される。

【0003】また、焼成後の磁器に対しては端子電極を形成する前に、磁器に対して加工を施すことがある。例えば、端子電極を形成する端面を研磨したり、磁器をバレル研磨し磁器の角部を滑らかにすることも行われる。因みに、上記角部の研磨加工は、その後の工程でのハンドリング時の欠けを防止するためのものである。

【0004】一方、セラミックコンデンサとして、例えば戸外で使用される車載用のコンデンサは、季節の変化による気温の影響を直接受け、車内で低温あるいは高温下に曝されるため、低温から高温までの繰り返し熱衝撃に対して耐久性を有することが必要になり、そのためには高い強度が必要とされる。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、従来のコンデンサに使用される誘電体磁器は、通常、強度が200MPa以下、破壊韌性値が1MPa·m^{1/2}とガラス並みに小さく、コンデンサの製造工程で材料中にマイクロクラックが生じ易く、特に前述したように焼成物

2

に対して加工を施す場合にはクラックの発生は免れない。さらに、これらのマイクロクラックの発生により強度が低下し、特に、車載用のように低温から高温への繰り返し熱衝撃が付与されるような場合において十分に耐えうる程度の強度を有しておらず、過酷な条件で使用されるコンデンサとしては、その信頼性が非常に低いものであった。

【0006】このようなマイクロクラックの発生に対する対策として、特開平3-235314号公報によれば、積層した成形体を一旦仮焼した後、これをバレル研磨して加工した後に、仮焼温度よりも高い温度で焼成して緻密化させることで、加工時に発生したマイクロクラック等を修復することが提案されている。

【0007】ところが、この方法によれば、仮焼後ではセラミックスの密度や強度が不足しているために、バレルミル(研磨)で多くのマイクロクラックが導入されてしまい、その後の焼成でもクラック先端は焼きなまされるが、大きなクラックはそのまま残存してしまうという問題が生じていた。

【0008】

【問題点を解決するための手段】本発明者等は、積層セラミックコンデンサの機械的強度の向上という観点から鋭意検討した結果、誘電体層のセラミック結晶に作用している圧縮残留応力が、X線残留応力測定による測定の結果50MPa以下であると、積層セラミックコンデンサの機械的強度を大きく向上することができるを見出し、本発明に至った。また、このように、コンデンサを構成するセラミック結晶に作用している圧縮残留応力を、X線残留応力測定による測定の結果50MPa以下とするためには、加工処理を行う前に磁器として完全に緻密化させ、加工後に酸化性雰囲気において所定温度で熱処理することが有効であるを見い出し、本発明に至った。

【0009】即ち、本発明の積層セラミックコンデンサは、誘電体セラミック層と、PdまたはPd-Agからなる内部電極層とを交互に積層してなり、両端部に端子電極を有する積層セラミックコンデンサであって、X線残留応力測定により算出されるセラミック結晶に作用している圧縮残留応力が50MPa以下であるものである。

【0010】また、本発明の積層セラミックコンデンサの製造方法は、複数の誘電体層と、PdまたはPd-Agからなる複数の内部電極層とを交互に積層して一体化した成形体を酸化性雰囲気で焼成する工程と、該焼成物を所定形状に加工する工程と、加工後の焼成物を600°C以上、焼成温度以下の酸化性雰囲気で熱処理する工程と、熱処理後の焼成物の両端部に端子電極を形成する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0011】以下、本発明を詳述する。本発明では、PdまたはPd-Agからなる内部電極層を有する積層セ

50

ラミックコンデンサであって、X線残留応力測定により算出されるセラミック結晶に作用している圧縮残留応力が50 MPa以下であることが必要である。これは、セラミック結晶に作用している圧縮残留応力が50 MPaよりも大きい場合には、加工ダメージが大きく、強度低下を引き起こし、信頼性に欠けるからである。圧縮残留応力が20 MPa以下である場合には、殆ど加工ダメージが残っておらず、信頼性に優れるため特に望ましい。

【0012】セラミックは金属に比較し、一般に加工ダメージを受けやすく、加工ダメージを受けた場合、磁器表面に残留応力が作用することが知られている。さらに、加工ダメージが大きい程、残留圧縮応力が大きくなり、同様に強度低下を引き起こす。このようなセラミックの残留応力の測定方法としては、X線残留応力測定方法が用いられる。X線残留応力測定方法は、材料に力が加わると、弾性限界以内で応力の大きさに比例して、結晶の原子間距離が伸びたり縮んだりすることを利用し、X線回折法で、結晶面間隔dの変化を測定することによって応力を算出するものである。Braggの回折条件より、X線の波長λと結晶面間隔dと回折角θを用いて次の様に示される。

$$[0013] n \cdot \lambda = 2 d \sin \theta$$

従って、歪み量εは、結晶面間隔の変化量δd、回折角の変化量δθを用いて、次の用に示される。

$$[0014] \varepsilon = \delta d / d = - \cot \theta \cdot \delta \theta$$

即ち、X線回折角の変化量δθから、歪み量が計算でき、試料面法線と結晶面法線のなす角φを変化させたときのsin2φと2θの関係より、残留応力φは次のように示される。

$$[0015]$$

$$\sigma = E / (1 + \nu) \cdot \delta \varepsilon (\phi) / \delta \sin 2\phi$$

$$= -E \cot \theta / 2 (1 + \nu) \cdot \delta 2\theta / \delta \sin 2\phi$$

ここでE、および、νはそれぞれ、ヤング率、及び、ボアン比である。

【0016】具体的には、端子電極の影響を極力小さくするために、微小部X線応力測定装置で、コリメータ径を1mmとし、並傾法を用い、特性X線としては、X線の侵入深さの浅いCr-Kα線を用いる。

【0017】本発明における積層セラミックコンデンサの誘電体層は、公知の誘電体セラミックスにより構成されるものであり、例えば、チタン酸バリウム(BaTiO₃)系や鉛系(PbZrTiO₃系、PbFeNb系、PbFe系)のリラクサー材料系のいずれでも用いることができる。

【0018】これら誘電体層は、誘電体組成物に対して分散剤や可塑剤、バインダーを加えて混合後、これをドクターブレード法によりシート状に形成した後、パラジウムまたはパラジウム-銀からなる内部電極ペーストをシート状成形体の表面に塗布し、これを所定数積層し、さらにこの積層物の上下に誘電体層と同質の保護層を接

着して、積層成形体を作製する。

【0019】そして、この積層成形体をチップ形状に切断した後、生チップを大気などの酸化性雰囲気中で熱処理して有機バインダーを熱分解させ、その後、酸化性雰囲気中において所定の温度で焼成する。焼成は、用いる誘電体セラミックスの種類により適宜制御されるが、内部電極も同時焼成できる条件に設定される。この焼成温度はおよそ900~1400°C程度である。

【0020】次に、作製したチップ形状の焼成物をアルミナ砥粒などを使用し、所定時間パレルミルを行い、チップの角部が半径50~150μm程度のR形状になるまで研磨加工仕上げする。

【0021】そして、研磨加工処理した焼成物を600°C以上、焼成温度未満の酸化性雰囲気で熱処理する。この時の熱処理温度を上記の範囲に限定したのは、600°C未満では、クラックの焼きなまし効果が生じずにクラックが残存するためであり、熱処理温度が焼成温度以上では焼成物表面がエッチングされ、表面荒れが生じるとともに磁器の結晶の粒子成長を引き起こし、磁器の強度を低下させるとともに磁器特性の変化が生じてしまうためである。特に、800°C以上から、焼成温度より200°C低い温度までの範囲が好ましい。また、雰囲気を酸化性雰囲気に限定したのは、窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス中では、クラックの焼きなまし効果が小さく、還元雰囲気では磁器特性が変化してしまうためである。酸化性雰囲気としては、酸素分圧が0.2~1.0barのものが望ましく、特には、大気中よりも酸素分圧が高いものが最適である。

【0022】

30. 【作用】積層セラミックコンデンサの低温と高温の繰り返しによる熱衝撃における耐久性は磁器の機械的強度特性によってほぼ決定される。従って、熱衝撃に対する耐久性を高めるには、磁器自体の抗折強度を高めることが必要である。

【0023】本発明によれば、積層セラミックコンデンサの成形体を酸化性雰囲気において焼成してさらに研磨加工を施した後、この焼成物を酸化性雰囲気において600°C以上、焼成温度より低い温度で熱処理することにより、製造工程や研磨工程で生じたマイクロクラックが40. 焼きなされ、X線残留応力測定によるセラミック結晶に作用している圧縮残留応力が50 MPa以下となり、その結果磁器の機械的強度を高めることができる。これにより、低温と高温の繰り返しによる熱衝撃が付加されても機械的強度は劣化することなく、車載用をはじめ、過酷な条件で使用されるコンデンサとして優れた信頼性を付与することができる。

【0024】

【実施例】チタン酸バリウムを主成分とし、酸化ニオブ(Nb₂O₅)を1.5mol%含み、さらに鉛化剤を50. 含む誘電体材料粉末と、アルミナボール、水及び分散剤

を磁製ボットに入れ、20時間回転させてスラリーを得た。得られたスラリーに有機バインダー及び可塑剤を加えて混合後、ドクターブレード法により厚さ25μmの誘電体のグリーンシートを得た。

【0025】このグリーンシートに内部電極として、パラジウムと銀の比率が9:1からなるパラジウム銀ペーストを印刷しこれらを30層積み重ね、更にこの積層物の上下に銀パラジウムペーストを印刷していないグリーンシートを保護層として10枚づつ積層した。そしてこれらを熱圧着した後コンデンササイズの所定の寸法に切断した。この熱圧着成形物をシルコニア板の上に乗せて大気中において1300°Cで焼成し、最終的に3.2×1.6mm、厚さ約1mmのチップコンデンサ用焼結体を得た。この焼結体の角部が90μmRになるようにバ*

* レル研磨を施した。

【0026】そして、この焼結体を表1に示す酸素分圧の酸化性雰囲気において、表1に示す条件で熱処理した。熱処理後のセラミック結晶に作用している圧縮残留応力をX線残留応力測定により求めた。X線残留応力測定は、端子電極の影響を極力小さくするために、微小部X線応力測定装置で、コリメータ径を1mmとし、並傾法を用い、特性X線としては、X線の侵入深さの浅いCr-Kα線を用いた。

【0027】また、熱処理効果を明確にするために、JIS R 1601に準じ、下スパン2mmの3点曲げ強度試験を行った。測定の結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

試料No.	熱処理条件	酸素分圧 (bar)	残留圧縮応力 (MPa)	抗折強度 (MPa)
*1	無し	—	101	190
*2	500°C×1時間	0.2	85	180
3	600°C×1時間	0.2	50	240
4	700°C×1時間	0.2	42	270
5	800°C×1時間	0.2	37	320
6	900°C×1時間	0.2	5	320
7	1000°C×1時間	0.2	1	350
8	1000°C×1時間	0.4	5	370
9	1000°C×1時間	0.8	8	380
10	1000°C×1時間	1.0	12	380
11	1100°C×1時間	0.2	18	370
12	1200°C×1時間	0.2	26	270
*13	1300°C×1時間	0.2	56	150

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0029】表1の結果によると熱処理を加えない試料No.1、及び熱処理温度が600°C未満である試料No.2、さらには熱処理温度が焼成温度と等しい試料No.13は、セラミック粒子の残留圧縮応力が5.6MPa以上であり、抗折強度も190MPa以下と低かった。これらの比較例に対し、その他の本発明に基づく試料は、いずれもセラミック粒子の残留圧縮応力が5.0MPa以下であり、抗折強度が240MPa以上と高く、その中でも800°C~1100°Cで処理したものは、セラミック粒子の残留圧縮応力が37MPa以下であり、抗折強度が320MPa以上と高く、非常に良好な特性を有する

ことが判る。また、試料No.7~10より酸素分圧が高いほど高強度となることが判る。

【0030】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、抗折強度に優れた積層セラミックコンデンサを得ることができ、これにより低温と高温の繰り返しの熱衝撃が付与されるような車載用等のコンデンサとして、例えば、自動車や工事用建設機械等に装着される電子装置のコンデンサとして、その信頼性を高めることができるとともに、コンデンサの使用範囲をさらに拡大することができる。